



TITLE:

Studies on Organometallic Compounds with Allene(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okamoto, Tadashi

CITATION:

Okamoto, Tadashi. Studies on Organometallic Compounds with Allene.
京都大学, 1971, 理学博士

ISSUE DATE:

1971-11-24

URL:

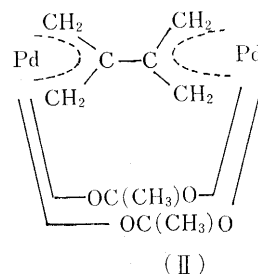
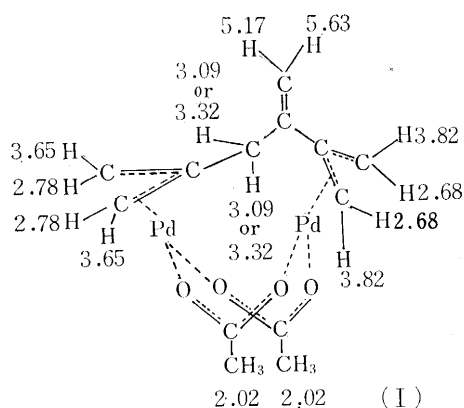
<http://hdl.handle.net/2433/213790>

RIGHT:

氏 名	岡 本 忠 おか もと ただし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 372 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Organometallic Compounds with Allene (アレンを用いる有機金属化合物に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 国 近 三 吾 教 授 重 松 恒 信 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

主論文その1は、アレン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) の新しい三重橋かけ錯体の合成と、この錯体の構造決定に関するものである。すなわち、酢酸パラジウムのベンゼン溶液にアレンを室温で導入して得られる反応生成物を、しかるべく処理して、融点 $148\sim 150^\circ$ の黄色結晶を得た。この結晶の構造決定を次の諸手段によって行なった。まず、(1)元素分析 (2)分子量測定によって $\text{Pd}_2\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ であることがわかった。ついで(3)水素還元し、生成物の同定から、炭化水素配位子は、2,3,5-トリメチルヘキサン骨格を有することを確め、さらに、(4) IR, NMR によって、配位子としてアセテート基が存在するが、エステルカルボニル基はないことがわかった。これらの結果に基づき、この結晶がジ- μ -アセタト- μ -[2,2'-(1-メチレンエチレン)-ビス- π -アリル] ジパラジウム (I) であることを確認したが、この物質は、酢酸パラジウムと炭



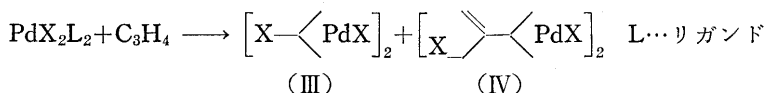
Formula, Structure and NMR

Assignment of I (δ value in
 CD_3COOD at 40°C)

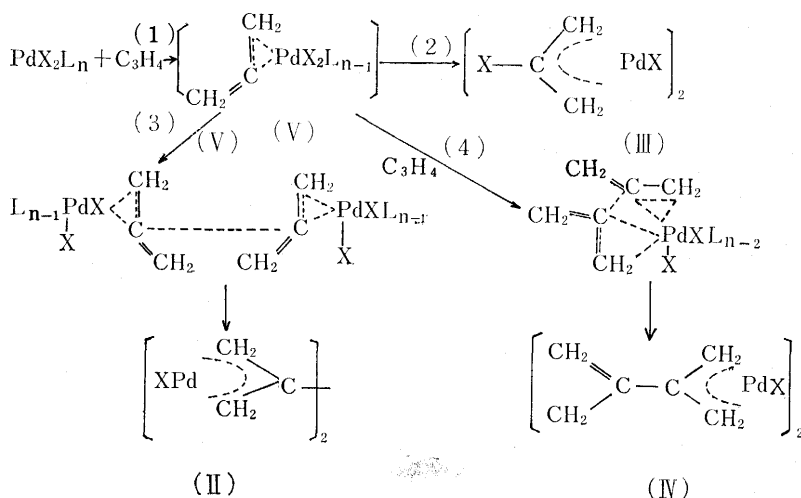
化水素とから得られた安定な錯体としては初めてのものである。

一方、構造認定の傍証として、すでに Hughes らによって報告されているジ- μ -アセト-2,2'-ビ-(π -アリル)ジパラジウム(II)とアレンとからでも上と同様な条件下で(I)を定量的収率で得たが、その反応は、極めて速やかに起こり、また、重水素化アレン($\text{CD}_2=\text{C}=\text{CD}_2$)を使うと、 $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が得られた。これの NMR をしらべると、 π -アリル配位子が置換された後に新らしく配位、重合したと考えられる生成物が見当らず、また、反応が著しく速やかであることから、(II)の分子中のひずみが、速やかな挿入反応をもたらすのであると考えられる。

主論文その2は、アレンとパラジウム塩とから π -アリル錯体を生成する反応について研究したものである。



10種類の溶液中に、ジクロロビスベンズニトリルパラジウム $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2]$ あるいは酢酸パラジウムをそれぞれ溶し、これにアレンを吹込んで黄色結晶を得た。従来、この種の反応では、生成物分布は、主として溶媒の極性に支配されると言われ、極性溶媒中では(IV)が、非極性溶媒中では(III)が多量に生成するとされているが、申請者の研究では、極性溶媒中でも、非極性溶媒中と同様に(III)が多量に得られる例が見出された。すなわち、従来の主張が必ずしも適合しないことが明らかであり、むしろ、生成物分布を決定するのは配位子であり、溶媒その他が金属上に配位することにより、生成物分布に影響が及ぶとの考え方をした。また、酢酸パラジウムとアレンとの反応で、(I)のほかに、(II)、(III)、(IV)が得られることなどを考慮して、この反応の機序を次のように提唱した。

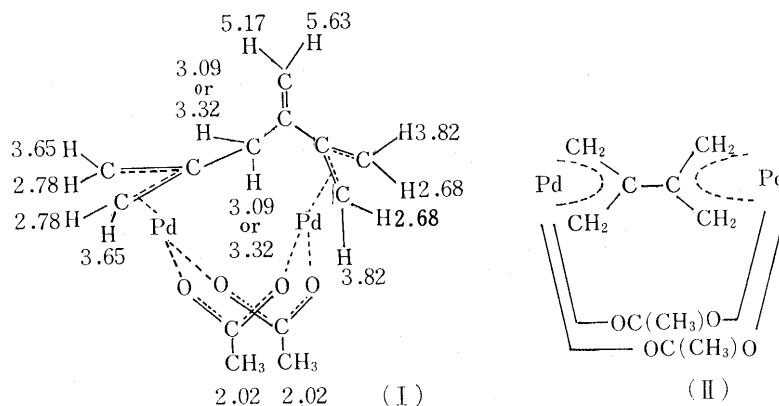


すなわち、反応(1)は、金属へのアレンの配位であり、この π -錯体(V)は、反応(2)の挿入反応か、あるいは、反応(3)の二量化で π -アリル錯体(II)となる。(V)にさらにアレンが配位し(反応(4))、分子内配位子移動反応を起こして(IV)となる。この際、配位子移動反応が逆配位性配位子によって促進されると考えると、実験結果がよく説明される。

論文審査の結果の要旨

有機合成化学反応における有機金属化合物の果たす役割は、極めて重要であり、その接触反応機構についても幾つかの報告があるが、未だ明らかでない点が多い。申請者は、有機金属化合物に関する知見を深めるとともに、これらの反応機序について考察する目的で、アレン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) とパラジウム塩との反応について研究を行なった。

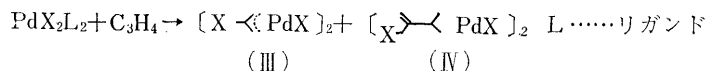
主論文その 1 は、アレンの新しい三重橋かけ錯体の合成とその構造決定に関するものである。すなわち、酢酸パラジウムとアレンとから、融点 $148\sim 150^\circ$ の黄色結晶、ジ- μ -アセタト- μ -[2, 2'-(1-メチレンエチレン)-ビス- π -アリル] ジパラジウム (I) を得た。この錯体の同定は、元素分析、分子量測定、水素化分解、IR, NMR およびマスペクトルによった。(I) は、酢酸パラジウムと炭化水素とから得られた安定な錯体として最初のものである。



Formula, Structure and NMR Assignment
of I (δ value in CD_3COOD at 40°C)

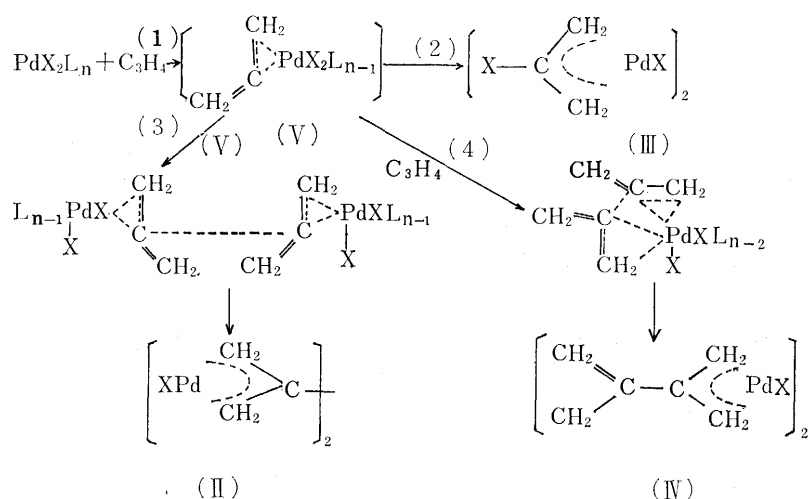
さらに、(I) の誘導体として、ジクロル- μ -[2, 2'-(1-メチレンエチレン)-ビス- π -アリル] ジパラジウム、およびビス-アセチルアセタト- μ -[2, 2'-(1-メチレンエチレン)-ビス- π -アリル] ジパラジウムを合成し、(I) の構造を傍証した。さらに、ジ- μ -アセタト-2, 2'-ビ-(π -アリル) ジパラジウム (II) と重水素化アレンとから $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を合成し、(I) の NMR スペクトルの帰属を確定した。

主論文その 2 は、アレンとパラジウム塩とから π -アリル錯体を生成する反応の機序について検討したものである。



従来、この種の反応では、生成物 (III) と (IV) との分布は、主として溶媒の極性度に依存するとされ、

非極性溶媒中では(Ⅲ)が、極性溶媒中では(Ⅳ)が多量に生成すると報告され、2, 3の反応機構が提出されている。申請者は10種類の溶媒に、ジクロロビスベンズニトリルパラジウム $[(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2]$, あるいは酢酸パラジウムをそれぞれ溶かし、これにアレンを反応させて、黄色結晶を得、これを NMR によってしらべた。その結果、ある種の極性溶媒中では、非極性溶媒中と同様に(Ⅲ)が多量に得られた。これは、従来の説と必ずしも適合しないことを示し、生成物分布を決定する因子は、配位子であり、溶媒その他が金属上に配位することにより、分布に影響があるとの考え方をした。また、酢酸パラジウムとアレンとの反応から(Ⅰ)のほかに(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)も得られることなどを考えて、次の機構を提唱した。



すなわち、反応(1)は、金属へのアレンの配位であり、この π -錯体 (V) は、反応(2)の挿入反応か、反応(3)の二量化反応を経て π -アリル錯体となる。(V) にさらにアレンが配位し (反応(4)), 分子内配位子移動反応を起こして (Ⅳ) となる。この際、配位子移動反応が逆配位性配位子によって促進されると考えると、実験結果がよく説明される。

参考論文は、すべてアレン、アセチレン、プロピレンなど不飽和炭化水素と金属塩との反応における有機金属化合物の接触反応について研究したものであり、主論文とともに、申請者が有機金属化合物の研究に新しい知見を加え、この分野の発展に寄与したものである。

よって、本論文は、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。